

非金属矿物材料在矿山废水处理中的应用

朱红龙¹, 帅欢¹, 刘莉¹, 冯文祥¹, 杜高翔²

1. 北京依依星科技有限公司, 北京 100089;
2. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083

中图分类号: TD985; X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0026-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.004

摘要 非金属矿物材料来源广泛, 价格低廉, 在矿山废水处理领域有着巨大的应用前景。论文介绍了石英、蛭石、高岭土、伊利石、累托石、珍珠岩、电气石、石墨、石灰石、磷灰石等非金属矿物材料在含酸、重金属、氟、有机物等矿山废水处理方面的应用特性及研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 非金属矿; 矿物材料; 矿山废水

1 引言

矿产资源是工业经济发展的基础原料, 但在矿山开采、选矿和冶炼过程中, 不可避免地会产生各种废水, 包括矿坑水、原矿和尾矿堆场浸出或淋洗水、选矿废水、尾矿库溢流水等, 这些矿山废水不仅排放量大, 固体悬浮物含量高^[1], 而且还可能含有各种重金属离子、氨氮、氟、有机物等有害物质, 一旦进入水体或土壤, 会造成严重的环境污染问题。因此, 在全球都在倡导环境保护的大趋势下, 如何高效、经济、绿色、环保地治理矿山废水, 是一项非常迫切而又关键的任务。

目前, 矿山废水的处理方法主要有自然净化法、中和法、吸附法、化学氧化法、电解法、人工湿地法、微生物法、光催化氧化法、离子交换法、液膜法、反渗透法等^[2-4]。其中, 自然净化法简单、廉价, 但占地面积大, 耗时长, 净化效果欠佳, 可作为预处理方法; 中和法是处理矿山酸性废水的传统方法; 吸附法是去除废水中污染物最快速最有效的方法之一, 廉价高效吸附材料是最为关键的核心问题; 化学氧化法针对选矿废水中的残留药剂处理较好, 但氧化剂费用较高; 电解法设备简单, 操作方便, 可针对性地回收某种金属离子, 但废水处理能力有限, 能耗高; 人工湿地法和微生物法生态环保, 运行成本低, 但处理周期较长, 占地面积大; 光催化氧化法是一种新型的废水处理方法, 但光催化剂价

格昂贵; 离子交换法、液膜法、反渗透法等操作费用昂贵, 不适合排放量大的矿山废水。

非金属矿物材料是指由天然非金属矿及其深加工或精加工产品组成的一类功能性材料, 在去除重金属离子、有机污染物和矿山酸性废水治理等方面有着独特的优势^[5]。近年来, 国内外学者针对非金属矿物材料在矿山废水处理中的应用做了大量的研究和探索工作, 本文重点介绍石英、蛭石、高岭土、伊利石、累托石、珍珠岩、电气石、石墨、石灰石、磷灰石等天然矿物及其深加工产品在矿山废水治理方面的应用特点及研究进展, 以期为非金属矿物材料在矿山废水治理领域的推广应用提供借鉴。

2 非金属矿物材料在矿山废水处理中的应用

2.1 硅酸盐矿物

2.1.1 石英

石英砂的主要成分是 SiO_2 , 是由天然石英矿或硅石经破碎、水洗、筛选而成, 粒径一般为 0.5 ~ 1.2 mm, 硬度为 7 左右, 化学性质稳定, 抗蚀性强, 表面带有负电荷, 可通过接触絮凝作用吸附废水中的悬浮物或胶体, 并经过重叠和架桥作用最终形成滤膜, 从而达到去

收稿日期: 2021-01-07

作者简介: 朱红龙(1988-), 男, 河南开封人, 硕士, 主要从事非金属矿加工与矿物综合利用, E-mail: 921495502@qq.com。

通信作者: 杜高翔(1976-), 男, 山西长治人, 博士, 副教授, 研究方向为非金属矿深加工、纳米光催化材料, E-mail: dgx@cugb.edu.cn。

除水中悬浮物、胶体、泥沙、铁锈等杂质的目的,是废水处理应用最早、最为广泛的滤料。

张俊洁等^[6]采用 Fenton 试剂—石英砂工艺处理铁锰矿井废水,当石英砂粒径为 1.0 mm 时,锰离子的去除率可达到 90.7%。颜金利等^[7]制备了负载氧化铁石英砂催化载体,并用于 Fenton—流化床体系,试验结果表明,采用负载氧化铁石英砂时,加入相同量的 Fe^{2+} ,甲基橙溶液的脱色率可提升至 97%,且稳定性良好,重复利用 5 次后,对甲基橙的降解率仍在 70% 左右,这样既减少了铁盐的加入,降低了水处理成本,又避免了含铁污泥的产生。

任博等^[8]采用铁盐、铝盐对石英砂滤料进行改性,改性后的石英砂对 COD 和浊度的去除率均得到了明显提高,这是因为改性后石英砂表面被金属氧化物覆盖,表面电荷由负转正,可与带负电荷的杂质颗粒相吸,增加黏附力。不同改性剂和改性方法得到的石英砂性能不同,其中涂铝石英砂、高温加热法制备的涂铁石英砂效果最佳,动态试验显示,两者对浊度、COD 的去除率可分别达到 70%、40% 以上。王敏等^[9]研究发现,石英砂、硅藻土和钾离子对 Fe^{2+} 向次生矿物转化均具有明显促进作用,可通过将可溶性 Fe 转化成次生硫酸铁矿物的方式处理富含 Fe^{2+} 的酸性矿山废水,其中,石英砂和硅藻土主要起晶种刺激成矿作用,钾离子起诱导成矿作用。为改善石英砂滤料对含油废水的处理效果^[10],包彩霞等^[11]采用偶联剂对石英砂进行改性,发现硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂可在石英砂表面形成包覆层,从而提高石英砂滤料的亲油疏水性,其中钛酸酯偶联剂的效果最好,与未改性石英砂相比,经钛酸酯偶联剂改性后的石英砂滤料对油的吸附容量提高了 42.78%。

2.1.2 蛭石

蛭石是典型的二维层状结构材料,单层厚度约为 1nm,层间域含有大量的可交换阳离子和水分子,具有良好的阳离子交换性、膨胀性、吸附性等特性,在废水处理方面具有明显的优势。

大量研究表明^[12-13],蛭石对 As^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 V^{3+} 和 Zn^{2+} 等金属离子均具有吸附脱除效果。Tran 等^[14]通过二巯基丙醇和腐蚀酸,可赋予蛭石巯基和羟基官能团,提高其对 Hg^{2+} 和邻苯二甲酸酯的吸附量;Tian 等^[15]采用原位合成法,制备出了 MgAg 水滑石与蛭石的复合材料,大大提高了其对六价铬离子的吸附量和循环利用性能。

周新木等^[16]利用蛭石处理稀土原地浸矿尾液,经硫酸铵处理后,蛭石对稀土的吸附容量明显增加,可有

效回收稀土淋出尾液或低浓度稀土料液中的稀土,既提高了稀土回收率,又减少了环境污染。张莹等^[17]利用溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)对蛭石进行有机改性,CTMAB 不仅能够扩大蛭石的层间距,还可使其层间表面官能团变软,改性蛭石对汞离子的吸附率可达 93%,接近于活性炭。李英^[18]先用盐酸对蛭石进行酸化,之后再使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对其进行负载改性,改性后蛭石的整体结构和框架不变,表面却变得粗糙不平,活性点位增加,40 min 时对氟离子的吸附量可达 1.47 mg/g,去除率为 98.29%,大大提高了蛭石的吸附性能。

2.1.3 高岭土

高岭土的主要成分是高岭石,是一种 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物质,结构中存在同晶置换现象,因此具有一定的吸附和阳离子交换能力,但吸附容量低,选择性不高,直接利用效果较差,往往需要进行改性处理。高岭土常见的改性方法有高温焙烧、酸碱改性^[19-20]、金属改性、有机改性等。

多喜^[21]采用高温焙烧+酸浸的方式对高岭土进行改性,处理后的高岭土呈碎片化状态,比表面积和孔隙率有所提高,吸附点位增多,对 Pb(II) 的吸附量明显高于天然高岭土和煅烧高岭土。黄明^[22]采用共沉淀法利用 Fe_3O_4 制备了磁性高岭土,磁性高岭土用量为 0.4 g, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 初始浓度为 5 mg/L 条件下,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附率均在 98% 以上,吸附过程以化学吸附为主;磁性高岭土经 EDTA 解吸后对重金属的去除率仍在 92% 以上,且表面结构变化不大。U(VI) 化学毒性和放射性较强^[23],赵玉婷等^[24]通过静态吸附研究了高岭土对 U(VI) 的吸附性能,结果表明,高岭土对铀(VI) 呈现出良好的吸附效果,6 h 即可达到吸附平衡,pH 为 5 时吸附率最高; Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和腐殖酸等会抑制高岭土对 U(VI) 的吸附。

2.1.4 伊利石

伊利石是一种富含钾的硅酸盐云母类层状黏土矿物,部分硅氧四面体中 Si 被 Al 取代而带负电荷,可吸附带正电的重金属离子。另外,伊利石表面存有大量容易被活化的羟基,可与重金属离子形成氢键,从而实现重金属离子的去除^[25]。

研究表明^[26],伊利石对铜、锌、铬、镉、铅等重金属离子均有较好的吸附效果,其吸附容量为 $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$;当多种重金属离子同时存在时,会出现竞争吸附的现象,锌的吸附竞争力强于镉,温度、pH 值、离子浓度等均会对伊利石的吸附效果产生影响。为提高伊利石对重金属的吸附容量及吸附速率,一般要对伊利石进行酸热改性、柱撑改性、腐殖酸改性和有机改

性等。朱益萍等^[27]利用 γ -氨基三乙氧基硅烷 (KH550) 对伊利石进行表面修饰, 将大量的氨基负载于伊利石表面, 可与废水中的铀酰离子形成稳定的螯合物, 从而实现铀酰离子的吸附; 在 pH 值为 5.0、U (VI) 质量浓度为 5 mg/L 的条件下, 改性伊利石 10 min 时对含铀废水的去除率高达 99.28%, 达到排放标准。

2.1.5 累托石

累托石是由二八面体云母层和二八面蒙脱石层交替堆垛而成的片层状硅酸盐黏土矿物, 其蒙脱石单元层间的水化阳离子, 可吸附 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等各种重金属离子和有机染料等污染物, 且过程是可逆的。为提高累托石的吸附效果, 一般要对其进行酸化改性、钠化改性、高温煅烧改性和盐改性等处理^[28]。

李世迁^[29]利用液相插层法制备了壳聚糖/累托石插层复合物, 静态吸附试验结果显示, 该复合材料对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别为 50.76 mg/g、41.32 mg/g、32.47 mg/g, 且通过 HNO_3 溶液再生, 循环使用 4 次后吸附容量基本不受影响。冯志桃^[30]采用三氯化铁氧化吡咯的方法, 将把聚吡咯负载至累托石表面及片层之间, 再磁化之后得到了磁性累托石/聚吡咯复合材料, 处理后的累托石片层被进一步剥离, 比表面增大, 可吸附阳离子, 也可以吸附阴离子, 磁性累托石/聚吡咯复合材料对硝酸根、磷酸根的最大吸附量可达到 105.0 mg/g 和 97.23 mg/g, 且再生过程简单, 重复利用效果好。

2.1.6 珍珠岩

珍珠岩主要由酸性火山玻璃组成, 主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 1 000 ~ 1 300 °C 高温条件下可膨胀 4 ~ 25 倍, 内部孔道结构丰富, 有开孔、闭孔和中空孔, 是水处理常用的助滤材料。

马万征等^[31]利用活性炭-珍珠岩复合材料处理含铬废水, 在活性炭与珍珠岩质量比为 10 : 1、pH 值为 4 的条件下, 130 min 后对铬的去除率为 96%。马晓锋^[32]采用柠檬酸钠对膨胀珍珠岩进行表面修饰改性, 改性后膨胀珍珠岩对 Pb(II) 吸附量由 2.0 mg/g 提高至 5.53 mg/g, 吸附固化能力也有所增强。膨胀珍珠岩作为催化剂载体, 可负载纳米 TiO_2 , 以解决光催化治理废水过程中纳米 TiO_2 颗粒的团聚问题。冯玮琳等^[33]采用溶胶-凝胶法制备出了可见光响应的磁性漂浮型 Y-Zr/ TiO_2 /膨胀珍珠岩复合光催化剂, 在 pH 值为 9 时对 As(III) 的降解率为 86.7%, 重复使用 5 次后降解率仍为 71%。

2.1.7 电气石

电气石是以含硼为特征的铝、钠、铁、镁、锂的环状结构硅酸盐矿物^[34], 具有热释电效应、压电效应、自发极化效应、红外辐射和释放负离子特性, 是一种独特的环保矿物材料。在 Pb、Cd、Cu、Zn、Mn、Cr、As、Sr 等重金属废水处理方面, 电气石具有去除率高、可重复利用的优势^[35-36]。电气石可通过静电场吸附重金属离子, 使其与羟基化产生的 OH^- 发生反应形成沉淀或碱式盐析出, 通过水流搅动又可将沉淀从电气石表面去除, 实现重复利用^[37]。如采用电气石处理含 Cr^{6+} 废水时, 电气石颗粒产生的电场会先将 Cr^{6+} 吸附至负极周围, 使 Cr^{6+} 浓度局部增加, 与 OH^- 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_6$ 沉淀, 达到去除的目的。另外, 电气石表面含有大量的羟基, 还可与金属离子发生络合反应^[38]。程源^[39]利用电气石处理重金属废水, 电气石用量为 2 g、pH 值为 6、溶液初始浓度为 1 mmol/L 的条件下, 50 min 时电气石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率分别为 97.5%、94.6%、95.3%, 对重金属离子的吸附能力为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

2.2 其它非金属矿物

2.2.1 石墨及其制品

膨胀石墨是由天然鳞片石墨经插层、高温膨胀等手段制备而成的多孔碳质吸附材料, 孔隙结构发达, 比表面积和表面活性高, 可用于吸附铅、铬、锡、铀等重金属离子、油类物质^[40]、苯酚、色素等污染物, 是废水处理领域研究的热点材料。赵颖华^[41]研究了膨胀石墨对铅、铬、锡的吸附, 发现吸附过程均为自发过程, 随着温度的升高, 膨胀石墨对铅、铬的吸附能力下降, 对锡的吸附能力提高; 通过超声沉淀法将纳米氢氧化镁负载在膨胀石墨上, 改性膨胀石墨对铅离子的吸附量可由 70 mg/g 提升至 105 mg/g, 去除率约为 98%, 且随着温度的升高, 有利于改性膨胀石墨对铅离子的吸附。张宵宁等^[42]在酸性条件下, 借用超声波振荡将羟基氧化铁接枝于膨胀石墨表面, 得到的复合材料对砷的去除率可达 72.6%, 是未改性膨胀石墨的 3 倍。研究表明, 通过酸活化、金属氧化物、葡萄糖等对膨胀石墨进行改性处理, 可将更多的官能团负载于膨胀石墨表面, 使其能够处理各种类型的重金属废水, 同时去除率也大大提高。王丹^[43]利用过氧化氢-硫酸-硝酸铵制备膨胀石墨, 并采用三氯化铁对膨胀石墨进行改性, 吸附试验结果表明, 改性膨胀石墨对苯甲羟肟酸的最大吸附量为 16.31 mg/g, 去除率为 70.7%, 其过程符合 Freundlich 模型, 既有物理吸附, 也有化学吸附; 改性膨

胀石墨对黄药的最大吸附量为 18.87 mg/g,去除率为 94.24%,其过程符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附。

石墨烯是一种单原子层二维碳纳米材料,呈蜂窝状晶格结构,含有 π 原子,比表面积大,可吸附废水中的多种污染物。Huang 等^[44]通过真空低温剥离法制得石墨烯纳米片,其对废水中 Pb^{2+} 的吸附量最高可达 35.46 mg/g。氧化石墨烯是由氧化剂或浓酸氧化后的石墨剥离而成,是石墨烯的一种衍生物,比表面积大,空隙结构丰富,且表面含有丰富的含氧官能团、芳烷基、羟基、羧基等活性基团^[45-46],在环境污染治理方面有着巨大的潜力。Sitko R 等^[47]研究发现,氧化石墨烯可与重金属离子发生络合反应,吸附力 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$,在 pH 值为 5 条件下,氧化石墨烯对 Pb^{2+} 的吸附量可达到 1 119 mg/g。

2.2.2 石灰石

在石英砂酸洗、高岭土除铁漂白以及含硫矿石或尾矿堆存过程中,都会产生酸性废水,严重破坏生产环境。中和法是目前最为常用的酸性矿山废水处理方案,通过投加石灰石、氧化钙、碳酸钠和烧碱等,提高废水的 pH 值,并与重金属离子发生化学反应形成沉淀,从而消除重金属离子和 H^+ 对环境的影响。

石灰石的主要成分是 $CaCO_3$,经煅烧后可转化为生石灰,吸潮或加水后可变成熟石灰,储量丰富,价格低廉,因此工程使用率在 90% 以上。张河民等^[48]采用石灰石沟—潜流堆肥湿地系统处理酸性矿山废水,发现石灰石可通过中和作用提高酸性矿山废水的 pH 值,并通过吸附、共沉淀作用除去一部分重金属离子。张学洪等^[49]研究发现,通过天然石灰石中和沉淀,可去除酸性含氟废水中大部分的氟离子,降低石灰石的粒度,有利于提高去除效果,但过细容易导致石灰石粉漂浮流失,粒度以 0.21 mm 为宜。

2.2.3 磷灰石

磷灰石是一族以钙磷酸盐为代表的矿物,氟磷灰石、羟基磷灰石是 2 个最常见的端元组分,具有孔道效应、表面吸附、离子交换、化学活性、纳米效应和生物相容性等良好的环境属性,在污染治理和环境修复等方面有着广阔的应用前景。大量研究表明^[50],磷灰石对重金属离子 (Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 等)、放射性元素 (Sr、Mo、Re、Eu、La 等)、氟离子等均具有良好的去除效果。

陈柏迪^[51]采用壳聚糖对天然磷灰石进行改性,改性后磷灰石对铀的最大吸附量由 3.2 mg/g 提高至 6.1 mg/g,壳聚糖游离出来的 $-NH_2$ 与磷灰石的钙磷基团

结合形成了新结构,新结构所含的焦磷酸根是具有较强配位性的带负电基团,增强了对铀(VI)的吸附。王瑜^[52]考察了草酸、柠檬酸、苹果酸等低分子量有机酸对纳米羟基磷灰石吸附氟离子的影响,试验结果表明,低分子量有机酸的存在可提高纳米羟基磷灰石的去氟能力,其中草酸的增强效果最好,有草酸存在的情况下,纳米羟基磷灰石上的羟基可与氟离子发生吸附,吸附在纳米羟基磷灰石上的草酸也能与氟离子发生反应。

3 发展趋势及应用前景

非金属矿物材料来源广泛,价格低廉,操作简单,在矿山废水治理领域已经展示出了不可替代的优势。但在实际应用过程中,仍存在问题,需从以下几个方面加强非金属矿物材料的研究与开发应用。

(1) 开发绿色、环保改性技术

天然非金属矿物往往含有较多杂质,为提高其使用效果,一般需要进行提纯和改性处理,但采用酸改性、碱改性、焙烧改性和有机改性等方法对天然矿物进行处理时,本身会产生污染;另外,在使用过程中,吸附剂一旦发生脱附,也会造成二次污染。因此,应加强绿色、环保改性技术的开发,避免产生二次污染。

(2) 提高非金属矿物材料的适用性和重复利用率

矿山废水中一般含有重金属离子、浮选药剂、悬浮物等多种污染物,但目前开发的非金属矿物材料普遍存在广谱性低的问题,只是针对某一种或两种污染物具有吸附效果,且非金属矿物材料多以粉体产品的形式存在,重复利用率较低。未来适用性广、重复利用率高的非金属矿物材料,将具有更好的市场应用前景。

(3) 加强复合矿物材料的研究开发

复合材料是近年来环境材料研究的热点,例如将纳米 TiO_2 颗粒负载至高岭土表面,在对废水中有机污染物吸附的同时,进行降解,既解决了纳米 TiO_2 光催化剂的回收利用问题,又提高了对有机污染物的吸附和降解效果,在环境领域具有广阔的应用空间。

相对于建材、涂料、塑料等传统应用领域,环境污染治理是非金属矿物材料一个新的利用途径和经济增长点。随着我国绿色矿山建设和生态文明建设的持续推进,未来将需要更多廉价易得、使用效果好和绿色环保的非金属矿物材料。因此,应加强非金属矿物材料在矿山废水治理方面的研究及推广应用,在满足环境治理需求的同时,将环境材料作为我国非金属矿产业发展的新方向,以促进非金属矿资源的高效和综合利用。

参考文献:

[1] 李超,王丽萍. 矿物材料处理废水的研究进展[J]. 矿产保护与利用,

- 2020,40(1):65-71.
- [2] 陈明莲. 选矿废水处理及回用技术研究[J]. 现代矿业,2017,33(1):237-239.
- [3] 刘芳莹. 海泡石对酸性矿山废水中铅和镉吸附去除研究[D]. 郑州: 郑州大学,2012.
- [4] 冯章标,何发钰,邱廷选. 选矿废水治理与循环利用技术现状及展望[J]. 金属矿山,2016(7):71-77.
- [5] 杜高翔. 矿物材料在环保产业的应用[M]. 北京:中国建材工业出版社,2020:1-5.
- [6] 张俊洁,肖利萍,刘保卫. Fenton试剂-石英砂工艺处理铁锰矿井废水[J]. 水资源与水工程学报,2011,22(4):121-123.
- [7] 颜金利,汪晓军,黎玉香,等. 负载氧化铁石英砂用于Fenton-流化床体系处理印染废水的研究[J]. 水处理技术,2012,38(2):76-78+83.
- [8] 任博,于海琴,宋贺强. 改性石英砂强化火电厂中水回用微污染物处理效果研究[J]. 水处理技术,2012,38(1):118-121.
- [9] 王敏,周立祥. 硅藻土、石英砂和钾离子促进微生物转化酸性矿山废水中亚铁成次生矿物的研究[J]. 岩石矿物学杂志,2011,30(6):1031-1038.
- [10] YANG B, CHANG Q, HE C, et al. Wettability study of mineral wastewater treatment filter media[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2007, 46(10):975-981.
- [11] 包彩霞,常青,未碧贵. 石英砂滤料表面润湿改性[J]. 环境工程学报,2014,8(5):1915-1920.
- [12] 田维亮,葛振红. 蛭石功能材料研究进展[J]. 精细化工,2019,36(4):541-548.
- [13] DOS ANJIOS V E, ROHWEDDER J R, CADORE S, et al. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V and Zn[J]. Applied Clay Science, 2014, 99: 289-296.
- [14] TRAN L, WU P X, ZHU Y J, et al. Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 91-101.
- [15] TIAN W, KONG X, JIANG M, et al. Hierarchical layered double hydroxide epitaxially grown on vermiculite for Cr(VI) removal[J]. Materials Letters, 2016, 175(15): 110-113.
- [16] 周新木,谈宏宇,徐招弟. 蛭石对稀土离子的吸附性能研究[J]. 非金属矿,2004(2):5-7.
- [17] 张莹,李洪玲,肖芙蓉,等. 改性蛭石对汞离子吸附性能的影响[J]. 石河子大学学报(自然科学版),2011,29(5):613-617.
- [18] 李英. 改性蛭石对水中氟离子的吸附性能研究[D]. 石河子:石河子大学,2018.
- [19] ZORICA P TOMI C, VESNA P LOGAR, BILJANA M BABIC, et al. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia) [J]. Spectrochimica Acta Part A,2011,82(1):389-395.
- [20] SERGEY VGOLUBEV, ANDREAS BAUER, OLEG S POKROVSKY. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006(70): 4436-4451.
- [21] 多喜. 高岭土改性吸附材料的制备表征及其吸附性能的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学,2017.
- [22] 黄明. 磁性高岭土的制备及其对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附性能[D]. 南昌:华东交通大学,2016.
- [23] ZHANG R, CHEN C L, LI J, et al. Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 129-137.
- [24] 赵玉婷,冷阳春,王彦惠,等. 高岭土对U(VI)的吸附性能研究[J]. 核技术,2019,42(8):34-40.
- [25] BENEDICTO A, DEGUELDRE C, MISSANA T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation[J]. Applied Geochemistry, 2014, 40: 43-50.
- [26] 刘盼,扶咏梅,殷世强,等. 伊利石吸附处理重金属废水研究展望[J]. 平顶山学院学报,2016,31(5):55-58.
- [27] 朱益萍,王学刚,聂世勇,等. 改性伊利石对水中放射性U(VI)的吸附性能研究[J]. 水处理技术,2020,46(5):30-35.
- [28] WU S, FANG J, XU W, et al. Bismuth-modified rectorite with high visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical,2013, 373:114-120.
- [29] 李世迁. 累托石基多功能复合水处理材料制备及性能研究[D]. 武汉:武汉大学,2011.
- [30] 冯志桃. 累托石表面改性及其对废水中无机污染物的吸附研究[D]. 天津:天津大学,2017.
- [31] 马万征,吴刘栋,郭苜,等. 活性炭-珍珠岩复合材料处理含铬废水的研究[J]. 应用化工,2014,43(2):228-230+235.
- [32] 马晓锋. 信阳典型非金属矿的改性及其吸附Pb(II)性能研究[D]. 信阳:信阳师范学院,2018.
- [33] 冯玮琳,谢英豪,潘湛昌,等. Y-Zr/TiO₂/膨胀珍珠岩模拟太阳光下催化氧化水体中As(III)[J]. 水处理技术,2013,39(11):45-48.
- [34] HENRY D J, NOVAK M, HAWTHOME F C, et al. Nomenclature of the tourmaline-super group minerals [J]. American Mineralogist, 2011, 96(5):895-913.
- [35] GUERRA D L, OLIVEIRA S P, SILVA R A R, et al. Characterization and application of tourmaline and beryl from Brazilian pegmatite in adsorption process with divalent metals[J]. International Journal of Mining Science & Technology, 2012, 22(5):711-718.
- [36] WANG C P, WANG B L, LIU J T, et al. Adsorption of Cd(II) from acidic aqueous solutions by tourmaline as a novel material[J]. Environmental Chemistry, 2012, 24(57): 3218-3225.
- [37] 牛政,张伟. 电气石的自发极化效应在环境水处理中的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2014(1):7-9+40.
- [38] 钟佳,王风贺. 电气石在水处理方面的应用[J]. 科技创新导报,2009(25):62-63.
- [39] 程源. 电气石处理重金属离子废水实验研究[J]. 武汉理工大学学报,2012,34(5):91-95.
- [40] WANG X, WANG J, ZHANG J, et al. Synthesis of expanded graphite C/C composites (EGC) based Ni-N-TiO₂ floating photocatalysts for in situ adsorption synergistic photocatalytic degradation of diesel oil[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017,347: 105-115.
- [41] 赵颖华. 膨胀石墨的制备及其对金属离子去除性能的研究[D]. 上海:东华大学,2012.
- [42] 张宵宁,黄雪莉,胡子昭,等. 改性膨胀石墨在处理废水中的研究进展[J]. 现代化工,2019,39(10):29-32.
- [43] 王丹. 膨胀石墨的制备及其对捕收剂吸附研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
- [44] HUANG Z H, ZHENG X, LV W, et al. Adsorption of lead(II) ions

from aqueous solution on low - temperature exfoliated graphene nanosheets[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27 (12):7558.

- [45] 丁海涛,黄文涛,邓呈逊. 氧化石墨烯材料在废水处理中的应用进展[J]. *安徽农学通报*,2019,25(21):123 - 126.
- [46] CAO Y W, LAI Z L, FENG J C, et al. Graphene oxide sheets covalently functionalized with block copolymers via click chemistry as reinforcing fillers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (25):9271 - 9278.
- [47] SITKO R, TUREK E, ZAWISZA B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(16):5682 - 5689.

- [48] 张河民,钟铭君,吴启堂. 石灰石沟 - 堆肥湿地系统处理酸性矿山废水的研究[J]. *中国环境科学*,2015,35(10):3032 - 3040.
- [49] 张学洪,许立巍,朱义年,等. 石灰石和方解石预处理酸性含氟废水的试验研究[J]. *矿冶工程*,2005(2):49 - 52.
- [50] 胥焕岩,马成国,金立国,等. 磷灰石晶体化学性质及其环境属性应用[J]. *化学工程师*,2011,25(3):34 - 38 + 69.
- [51] 陈柏迪. 基于矿物磷灰石的环境功能材料改性及其对轴(VI)的吸附研究[D]. 广州:广州大学,2017.
- [52] 王瑜. 材料结晶度、施加低分子量有机酸影响纳米羟基磷灰石环境应用的研究[D]. 南京:南京农业大学,2010.

Reviews in Application of Non - metallic Minerals Materials Used in Mine Wastewater Treatment

ZHU Honglong¹, SHUAI Huan¹, LIU Li¹, FENG Wenxiang¹, DU Gaoxiang²

1. *Beijing Yi Yi Xing Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China*

2. *College of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*

Abstract: Non - metallic mineral materials with big reserves and low prices, have great application prospects in the field of mine wastewater treatment. The application properties of the ten kinds of non - metallic mineral materials such as quartz, vermiculite, kaolin, illite, rectorite, perlite, tourmaline, graphite, limestone, apatite, etc, used in mine wastewater containing H⁺, heavy metal, fluorine, organic matter, etc, are reviewed. The proposal was also put forward for development trends of non - metallic minerals materials used in mine wastewater treatment.

Key words: non - metallic minerals; mineral materials; mine wastewater

引用格式:朱红龙,帅欢,刘莉,冯文祥,杜高翔. 非金属矿物材料在矿山废水处理中的应用[J]. *矿产保护与利用*,2021,41(1):26 - 31.

Zhu HL, Shuai H, Liu L, Feng WX, and Du GX. Reviews in application of non - metallic minerals materials used in mine wastewater treatment[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2021, 41(1): 26 - 31.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail:kcbh@chinajournal.net.cn